

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-29647

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 J 9/02

識別記号

C E P

F I

C 0 8 J 9/02

C F F

C E P

C F F

C 0 8 H 5/04

C 0 8 H 5/04

C 0 8 L 1/02

C 0 8 L 1/02

75/04

75/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-328159

(22)出願日

平成3年(1991)11月15日

(71)出願人 591063154

白石 信夫

京都府京都市左京区下鴨狗子田町13-3

(71)出願人 390000893

木質新素材技術研究組合

東京都中央区八丁堀3丁目5番8号

(72)発明者 白石 信夫

京都府京都市左京区下鴨狗子田町13-3

(72)発明者 白川 欣一

大阪市福島区大門4丁目1番186号 レン

ゴー株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 尾関 弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リグノセルロース系発泡体の製造方法

(57)【要約】

【目的】リグノセルロース物質より工業的に安価にかつ
容易に発泡体を製造しうる方法を開発すること。

【構成】リグノセルロース物質を酸触媒および多価アル
コール(ポリオール)の存在下で、加熱してリグノセル
ロース物質を液状化し、ここに得た液状物を発泡、硬化
させること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リグノセルロース物質を酸触媒および多価アルコール(ポリオール)の存在下で、加熱してリグノセルロース物質を液状化し、ここに得た液状物を発泡、硬化させることを特徴とするリグノセルロース発泡体の製造方法。

【請求項2】上記多価アルコールが、脂肪族多価アルコール、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの少なくとも1種であり、かつ加熱温度が100～200℃未満である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】多価アルコールが分子量の比較的大きい多価アルコールと分子量の比較的小さい多価アルコールの2種以上を併用する混合溶媒である請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】揮発性溶媒の共存下にリグノセルロース物質を液状化し、得られた液状物から揮発性溶媒を留去することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】液状物の発泡に際し、多価イソシアネートと発泡剤、必要に応じ触媒ならびに整泡剤を使用するポリウレタン樹脂化発泡法を行うことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は木材などのリグノセルロース物質をポリエチレンジリコール、エポキサイド付加ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオールのような多価アルコールで液状化し、低燃焼発熱量、生分解性または生物崩壊性など極めて優れた特性を有するリグノセルロース系発泡体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチック発泡体は断熱材、緩衝材、遮音材などとして包装材、建材、家具、寝具、自動車部材などに広く使われてきているが、最近、地球環境全般への関心の高まりと共に、生分解性発泡体が強く期待されるようになってきた。

【0003】しかしながら、全体として実用的な生分解性プラスチック発泡体といえるものは、従来開発されていない。このため開発研究がいろいろと行われるようになってきている。

【0004】生分解性プラスチックとしては、(1)エネルギー貯蔵物質として菌体中に合成される3-ヒドロキシブチレートなど微生物由来の生分解性プラスチック、(2)セルロース、澱粉のごとき天然物由来の生分解性プラスチック、および(3)ポリカプロラクトンなど合成高分子由来の生分解性高分子の大別して3種がある。

【0005】リグノセルロース物質より発泡体を製造する技術については、化学修飾木材を有機溶媒に溶解し発

泡する方法(特開昭61-171744号)、水酸基の一部もしくは全部にアセチル基などの置換基を導入した化学修飾木材を、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性合成高分子と混練して発泡体を作ることが提案されている(特開昭63-61034号)。しかしこの場合にはリグノセルロースをあらかじめ化学的に修飾することが必要であり、製造コストも高くつくという問題点を含んでおり、改良の余地が残されていた。

【0006】ついで、リグノセルロース物質を無水マレイン酸などの存在下で、200～300℃の高温高圧下で有機溶媒に溶解して発泡体を得る(特開昭64-36628号)方法や、リグノセルロース物質を高分子化可能な活性基を有する有機化合物に200～300℃の高温高圧下で液化し、さらに発泡適性向上のために、木材溶液中の水酸基に置換基を導入して発泡する方法が提案されている(特開昭64-45440号)。

【0007】さらにセルロース、リグニンなどのリグノセルロース物質をソルボリシス蒸解したり、200～300℃の高温高圧下で液状化したものを使い、発泡する方法も提案されている(特開平1-289823号)。これらの方法は前処理としての化学修飾が必要でなく、一歩前進した方法である。しかし、いずれの方法も液化する際に高温高圧が必要であり、さらに発泡適性向上のために後処理や配合上の制限があり、工業化するためには設備、作業性、コストなどを含めて未だ十分とは言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】我が国のプラスチック産業における発泡製品としては、その75～85%はステレン系樹脂が占め、ポリエチレン系は11～12%であり、熱可塑性合成樹脂が主要発泡体原料となっている。

【0009】これらの石油系合成樹脂は、自然界に放出されたとき安定で分解性をほとんど示さず、環境汚染や公害問題を引き起こすものとして世界的関心を集めている。この問題を低減させる一対策として、廃棄の過程での焼却性も問題となっているが、ポリスチレンフォームやポリエチレンフォームが必ずしも焼却しやすいものでないこともよく知られている。即ち、ポリスチレンやポリエチレンフォームは炭素と水素だけから出来ているために、燃焼熱量は約10000 kca1/kgにのぼり、他の材料と比較してもポリスチレンフォーム等がかなり高燃焼熱量をもつものということができる。これが焼却炉内の異常高温をきたし、炉に損傷を与え問題となっている。

【0010】一方、燃焼の際の必要空気量を見てみると、ポリスチレンフォーム等の場合には、通常のゴミに比べ5倍量の空気を必要とし、従来のゴミ焼却炉では対応がとれず、スス発生などのトラブルの原因ともなっている。

【0011】本発明者等は前記問題点の解決を図るべく鋭意検討を行い、リグノセルロース物質が生分解性の可能性を有し、かつその燃焼発熱量が低いことに注目し、しかもポリウレタン類のあるものが、ポリスチレン、ポリエチレンに比べ生分解されやすいことも勘案し、リグノセルロース物質より工業的に安価かつ容易に発泡体を得ることにより、前記問題点を解決しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は木材などのリグノセルロース物質を酸触媒の存在下、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、エポキサイド付加ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオールなどウレタン発泡に適するポリオールの1種または2種以上の混合物の存在下、100～200°C未満という比較的低温で常圧下で加熱するという新しい方法で液化し、該液化物を整泡剤、触媒、発泡剤、多価イソシアネート化合物などの存在下で発泡硬化することにより解決する。

【0013】本液化方法は、比較的低温でしかも常圧下の反応で工業化が容易に可能であり、得られた液化物はポリオールの水酸基を複数個含むという点で反応性の高い化合物であり、特にイソシアネートとの反応が容易であることによりウレタン発泡に最適であり、従来のウレタン発泡方法の適用により各種性能を有する発泡体を得る可能性を有する。

【0014】

【発明の作用並びに構成】本発明において出発原料として用いるリグノセルロース物質は、木粉、木材纖維、木材チップや単板くずなどの木材を粉碎したもの、およびワラやモミガラ等の植物纖維素、G P、T M P（サーモメカニカルパルプ）、古紙等の紙、パルプ類など各種のものが含まれ、従来この種分野において使用されてきたものがいずれも使用される。この際の木材の種類としては各種のものが広く含まれ、代表例としては例えば、マカンバ、シトカスブルース、スギ、アカマツ、ポプラ、ラワン等が例示できる。また粉碎物の粒度は充分に液化、溶解しうる程度で良い。

【0015】本発明で用いる多価アルコールは、2価以上のアルコールであり、脂肪族多価アルコール（アルキレンポリオール）、ポリエーテルタイプのポリオール、ポリエステルタイプのポリオールを含み、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6, -ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ソルビトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エポキサイド付加ポリエーテルポリオール、変性ポリエーテルポリオール（グラフトポリオール；ポリ尿素分散ポリオール；アミン変性ポリオール）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、汎用ポリエステル

ポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、芳香族ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等多くのものが包含され、特にポリエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、エポキサイド付加ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等が好ましい。

【0016】液化溶解に際しては、上記の多価アルコールを各々単独で用いても良く、また、それら2種以上を適宜に混合して用いることも出来る。混合して使用することにより、残渣率が低下し、液化時間が短縮する等の優れた効果がある。

【0017】また特に本発明に於いては併用に際し、多価アルコールとして高分子量のものと低分子量のものを併用することが極めて好ましい。後記実施例でも示す通り、この併用により再縮合による残渣率の上昇を抑制し、発泡体の強度特性が向上する効果がある。この際の多価アルコールの高分子量と低分子量とは通常200の分子量で区分し、これ等併用の場合の割合は高分子量／低分子量=9.5～6.0／0.5～4.0、好ましくは9／1程度である。

【0018】更に溶液の粘度を低めたり、液化溶解を助長する目的で、液化溶解時に最初から、あるいはその途中で、水あるいは1価アルコール、アセトン、酢酸エチル等の有機溶媒の1種または2種以上を添加共存させることも可能である。これらの有機溶媒は通常多価アルコール100重量部に対して1～1000、好ましくは5～600重量部程度添加される。この際の1価アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール等が例示出来る。

【0019】本発明においては通常多価アルコール100重量部に対して、木材などのリグノセルロース物質を10～1000重量部の割合で加えることが好ましい。10重量部未満でも液化物を得ることは可能であるが、燃焼性、生分解性など機能付加、樹脂化、廃木材の有効利用などを目的とする場合に、特に好適とはいがたい。また、あまり多量加えると液化溶解が不充分となる傾向がある。

【0020】尚、本発明でいう液化溶解反応とは、木材などのリグノセルロース物質が多価アルコールとの反応も場合により起こして、固相から液相へと少なくとも80%が液化溶解することを言う。

【0021】本発明においてはこの反応は、特に酸触媒の存在下で常圧で行うものである。酸触媒としては、無機酸、有機酸、更にはルイス酸でも良く、例えば硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、塩化アルミニウム、塩化亜鉛や三フッ化ホウ素などが好ましいものとして例示される。酸触媒添加量は1～20重量%である。反応温度は100～200°C未満で、適宜その中から選択する。液化溶解反応中、適宜攪拌を行うことが好ましい。この攪拌により、懸濁液にトルクを付

加して、液化溶解の能率を高めることが出来る。液化溶解は15分～数時間で達成される。この様にして得られたリグノセルロース物質の液状化物中のリグノセルロース物質の濃度は、その溶液の利用目的によって異なるが、重量比で最大約90%までの範囲である。

【0022】以上により得られたリグノセルロース物質のポリオール溶解ないし液化溶液全体を、好ましくはフタル酸エステル化法によりOH価を測定する。次いで上記リグノセルロース物質のポリオール溶解液の所定量に、所定量の整泡剤、ウレタン化触媒および発泡剤を加え、よく混合した後、上述のOH価を考慮して所定量の多価イソシアネート化合物を加え、一定時間、強く攪拌した後、発泡、樹脂化を行う。

【0023】この際加える整泡剤としては、線状および分岐状ポリエーテル／シロキサンタイプのものなどから適宜選択して用いる。例えば、ポリジメチルシロキサン、エチレンオキサイド／プロピレンオキシド共重合物からの水溶性ポリエーテルシロキサン、スルホン化リシンノール酸のナトリウム塩とポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーとの混合物などが用いられるが、それらの種類と量の選択はウレタン樹脂発泡体製造上の常法に従う。

【0024】ウレタン化反応触媒としては、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N、N-ジシクロヘキシルメチルアミンなどモノアミン、ビリジン、N-メチルモルフォリンなどサイクリックアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチル、1、3-プロパンジアミンなどジアミン、ビス-2-ジメチルアミノエチルエーテル、4、4'-オキシジエチレンジモルフォリンなどエーテルジアミン、N、N、N'、N'、Nn-ペンタメチルジエチレントリアミンなどトリアミン、N、N、N'、N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)メタンジアミンなどヘキサミン、トリエチレンジアミン、N、N-ジメチルビペラジン、1、2-ジメチルイミダゾール、1、8-ジアザビシクロ(5、4、0)ウンデセン-7(DBU)などサイクリックポリアミン、N、N-ジメチルアミノエタノールなど水酸基含有アミン、モルフォリンなど他のアミン、ジブチルスズジアセテート、ジメチルスズメルカプトイド、酢酸カリウム、カルシウムカーボネートなど有機金属化合物や弱酸の塩などの塩素性物質を挙げることが出来る。

【0025】発泡剤としては水もよく用いられるが、他にフロン11、12のような塩化フッ化炭素、メチレンクロライド、エチレンクロライドのような塩化アルキレン、その他イソペンタンなどが挙げられる。

【0026】多価イソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1、6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2、2、4(2、4、4)

-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、(TMDI)、p-フェニレンジイソシアネート(PPDI)などジイソシアネート、ジメチレントリフェニルメタンテトライソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリ(イソシアネートフェニル)-チオオクタフェートなど多官能イソシアネート；ウレタン変性TDI、アロファネート変性TDI、ビウレット変性TDI、イソシアヌレート変性TDIなど変性TDI；ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、ウトニミニン変性MDIなど変性MDI；TDI/MDI混合物；HDI変性物などその他の変性イソシアネートなどが挙げられる。

【0027】発泡成形にあたっては重合ないし分子間結合を強固にするため、鎖延長剤ないし架橋剤と称せられる反応性单分子を加えることも出来る。それらには、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパンなどトリオール、ペンタエリスリトールなどテトラオール、ヘキサメチレンジアミン、4、4'-ジアミノジフェニルメタンなどジアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどアミノアルコールなどが挙げられる。

【0028】本発明で得られる樹脂発泡体の性能をより改善するため発泡、硬化を行う前に、各種の添加剤を添加することが出来る。例えば、木材などのリグノセルロース系物質のポリオール液化物および溶液の粘性、作業性といった溶液物性を改善するため、低分子化合物または乳化剤の添加、用いる成分間の混合状態の改善のための乳化剤、イソシアネート化合物の反応性を改善するための反応ブロック剤(ポリオールに溶解しない溶媒など)、発泡成形材料の着色のための着色剤、発泡成形材料を增量したり、物性を改善したりするための充填剤(フィラー)、発泡成形材料の難燃化を図るための難燃化剤等の添加を行うことが出来る。

【0029】本発明法で得られる発泡体は10～60倍程度の発泡倍率を有している。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば木材などのリグノセルロース物質を、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、エポキサイド付加ポリエーテルポリオールなどウレタン発泡に適応したポリオールで、比較的低温、常圧、短時間で液化し、得られた液状物は水酸基を複数個含む高反応性液状物で、容易にウレタン発泡が可能である。

【0031】ポリオールと多価イソシアネート化合物からなる従来のポリウレタン発泡体の中で、生分解性を示すものが認められているが、本発明では構成主成分の一つとしてリグノセルロース物質という生分解性物質をさらに含有しているので、その性質が助長されることとなる。

【0032】このように本発明の方法は極めて容易に液

化溶液を得て、ウレタン発泡することができるものであり、工業化に適し極めて実用的であり、木材などのリグノセルロース原料の有効利用に極めて有用である。

【0033】

【実施例】

【実施例1】マカンバ木粉（20～80メッシュ）乾燥物20gを、予めその全量に対し3重量%量の硫酸を均一に混合したポリエチレングリコール（PEG400）60gと共に、還流コンデンサーを備えた200ml容ガラスフラスコに投入し、150℃の油浴中に静置し、60分間攪拌下に反応させた。この反応により液化物が得られる。

【0034】次いで、該溶液20gを200mlビーカーにとり、中和剤として48%苛性ソーダ水溶液0.4ml、触媒としてトリエチレンジアミン（TEDA）0.05ml、整泡剤として東レシリコン（株）製シリコンオイル「SH193」0.6mlをそれぞれ加え混合した後、多価イソシアネート化合物として日本ポリウレタン工業（株）製「ミリオネートMR-100」を20g（NCOインデックス=96）を加えて6000rpmで10秒間攪拌混合し、静置発泡させた。得られた発泡体は比重0.028g/cm³、圧縮強さ0.18Kgf/cm²であった。なお、この場合の発泡剤は中和剤中の水が機能している。

【0035】

【実施例2】マカンバ木粉（20～80メッシュ）乾燥物40gを、予めその全量に対し3重量%量の硫酸を混合したエポキサイド付加ポリエーテルポリオール（旭電化工業（株）製「G-300」、平均分子量300）120gと共に、実施例1と同様に反応させ液化物を得た。この液化物20gを200mlビーカーにとり、中和剤として48%苛性ソーダ水溶液0.9ml、触媒としてトリエチレンジアミン（東ソー（株）製「TEDA-L-33」）0.4ml、整泡剤としてシリコンオイル（東レシリコン（株）製「SH-193」）0.3mlをそれぞれ加え混合した後、多価イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製「ミリオネートMR-100」）を4.8g（NCOインデックス=120）を加えて、6000rpmで10秒間高速攪拌し、静置発泡させた。得られた発泡体は比重0.024g/cm³、圧縮強さ0.45Kgf/cm²であった。

フロントページの続き

(72)発明者 栗本 康司

大阪市福島区大開4丁目1番186号 レン
ゴー株式会社中央研究所内

【0036】

【実施例3】マカンバ木粉（20～80メッシュ）乾燥物40gを、予めその全量に対し3重量%量の硫酸を混合したグリセリン：エポキサイド付加ポリエーテルポリオール（旭電化工業（株）製G-300、平均分子量300）=1:2の混合溶媒120gと共に、実施例1と同様に反応させ液化物を得た。この液化物20gを200mlビーカーにとり、中和剤として48%苛性ソーダ水溶液0.9ml、触媒としてトリエチレンジアミン（TEDA）0.4ml、整泡剤としてシリコンオイル（東レシリコン（株）製「SH-193」）0.4mlを、それぞれ加え混合した後、多価イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製「ミリオネートMR-100」）を68.4g（NCOインデックス=120）加えて、6000rpmで高速攪拌し、静置発泡させた。得られた発泡体は比重0.079g/cm³、圧縮強さ0.75Kgf/cm²であった。

【0037】

【実施例4】発泡体調整時に、中和剤として48%苛性ソーダ水溶液1.2ml、多価イソシアネート化合物として日本ポリウレタン工業（株）製「ミリオネートMR-100」を71.3g（NCOインデックス=120）とする以外は、実施例3と同様に処理して発泡体を製造したところ、比重0.077g/cm³、圧縮強さ0.84Kgf/cm²の発泡体が得られた。

【0038】

【実施例5】スギ木粉（20～80メッシュ）乾燥物40gを、予めその全量に対し3重量%量の硫酸を均一に混合したポリカプロラクトンポリオール（ダイセル化学工業（株）製「プラクセルPCL303」、平均分子量300）120gと共に、実施例1と同様に反応させ液化物を得た。この液化物20gを200mlビーカーにとり、中和剤として48%苛性ソーダ水溶液0.5ml、触媒としてトリエチレンジアミン（TEDA）0.2ml、整泡剤としてシリコンオイル（東レシリコン（株）製「SH-193」）0.4mlをそれぞれ加え混合した後、多価イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業（株）製「ミリオネートMR-100」）を20g（NCOインデックス=114）加えて、6000rpmで高速攪拌し、静置発泡させた。得られた発泡体は比重0.036g/cm³、圧縮強さ0.86Kgf/cm²であった。

(72)発明者 谷 審介

横浜市戸塚区秋葉町440 日本ポリウレタ
ン工業株式会社技術研究所内

PAT-NO: JP411029647A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11029647 A
TITLE: PRODUCTION OF LIGNOCELLULOSE FOAMED PRODUCT
PUBN-DATE: February 2, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIRAISHI, NOBUO	
SHIRAKAWA, KINICHI	
KURIMOTO, YASUSHI	
TANI, KENSUKE	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIRAISHI NOBUO	N/A
MOKUSHITSU SHINSOZAI GIJUTSU KENKYU KUMIAI	N/A

APPL-NO: JP03328159

APPL-DATE: November 15, 1991

INT-CL (IPC): C08J009/02 , C08J009/02 ,
C08H005/04 , C08L001/02 ,
C08L075/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject foamed product

with extremely casiness on an industrial scale by liquefying lignocellulosic substance in the presence of an acidic catalyst and a polyhydric alcohol and foaming and hardening the liquefied product.

CONSTITUTION: (A) A lignocellulosic substance is heated, preferably at 100-200°C under normal pressure in the presence of (B) an acid catalyst as sulfuric acid and (C) a polyhydric alcohol as polyethylene glycol, epoxide-added polyether polyol or polycaprolactone polyol until it is liquefied. The liquefied product is foamed and hardened by using a foam stabilizer as polydimethylsiloxane, a catalyst as pyridine, a foaming agent as methylene chloride, a polyisocyanate as toluene disocyanate and the like.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO